

Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskola

A Doktori Iskola vezetője:
Dr. Lakatos István egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

A Bakony – Balaton-felvidék Vulkáni Terület bazaltjaiban található
üregkitöltő ásványok és üledékes eredetű kőzetzárványok ásványtani
és genetikai vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Kónya Péter

Kutatóhely: **Miskolci Egyetem**
Műszaki Földtudományi Kar
Ásványtani – Földtani Intézet
Ásvány- és Kőzettani Intézeti Tanszék

Tudományos vezető: **Dr. Szakáll Sándor**
Tanszékvezető egyetemi docens

Konzulens: **Dr. Szabó Csaba**
Egyetemi docens, ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszék

Miskolc
2009

Bevezetés, célkitűzések

A földkéreg legnagyobb részét alkotó bazaltos kőzetek üregkitöltő ásványainak megjelenésének és képződésének vizsgálata már több mint egy évszázadra nyúlik vissza. A kutatások kiderítették, hogy a bazaltok elsődleges ásványai (olivin, piroxének, plagioklászok és oxidok), valamint a kőzetüveg a hidrotermás folyamatok során, kis hőmérsékleten metastabilis fázisokká alakulnak. A primer ásványok hidrolízise következtében jelentős mennyiségű kémiai elem kerül a vizes oldatokba, amelyekből másodlagos ásványok, úgymint agyagásványok, zeolitok, karbonátok $\pm$ kovaásványok válnak ki. Az egyes területek üregkitöltő ásványainak megjelenésében mutatkozó kisebb-nagyobb eltérések már helyi folyamatok (pl. víz/kőzet kölcsönhatás, pH, kőzet-, oldatösszetétel, stb.) eredményei.

Hazánk legnagyobb bazaltvulkáni területén, a Bakony – Balaton-felvidék Vulkáni Területen (későbbiekben BBVT) a kőbányászat megindulásával kezdődhetett a bazaltok üregkitöltő ásványainak és kőzetzárványainak kutatása. A kezdeti munkák csak szórványos adatokat szolgáltatottak a terület ásványairól. Részletesebb kutatásokat az 1920-50-es években Mauritz Béla és Erdélyi János végeztek. Kutatásaik eredményeként számos új ásványfajjal bővült a Balaton-felvidék egyes lelőhelyeinek megismert ásványtársulása és a fentiekben említett folyamatok feltárása. E „hőskor”-nak nevezhető időszak után az üregkitöltő ásványok és xenolitok kutatása a bányabezárások, valamint a csökkenő támogatások miatt jelentősen visszaesett.

Több mint fél évszázaddal Mauritz Béla munkássága óta az ismét fellendülő, egy-egy régióra, vagy jelentősebb bányára kiterjedő topografikus ásványtani kutatásokhoz kapcsolódva végeztük el a BBVT üregkitöltő ásványainak és üledékes eredetű kőzetzárványainak részletes vizsgálatát.

Dolgozatom alapvető és elsődleges céljának az egyes lelőhelyek üregkitöltő ásványegyüttesének és üledékes eredetű kőzetzárványainak részletes ásványtani-genetikai vizsgálatát tekintetem.

Az értekezés első részében az üledékes eredetű kőzetzárványok egyes típusainak ásványos összetételét, az ásványok elemösszetételét, valamint a xenolitok ásványtársulásának képződési folyamatait mutatom be. A dolgozat másik részében az üregkitöltő (miarolitos és hidrotermás) ásványokat vizsgáltam (megjelenés, elemösszetétel, ionhelyettesítések mértéke). Ezen belül legfontosabbnak a zeolitok vizsgálatát tekintetem, melyek kémiai összetételéről és zónásságáról eddig nagyon kevés adattal rendelkezünk. A dolgozat végén egy fejezetben a zeolitok megjelenése és a bazalt elváltozási típusai (napszűrő és kokkolitos) közötti kapcsolat felderítésével és ennek gyakorlati hasznával foglalkoztam a bányászat és az építőipar számára.

A téma aktualitása az előbbiekben említetteken kívül a Bakony–Balaton Geopark létrehozásához is kapcsolódik. Ennek következtében a terület kutatása az utóbbi két évtizedben jelentősen kibővült. 1999-re elkészült a Balaton-felvidék földtanát tárgyaló magyarázó és térkép, majd 2004-re vulkanizmusának új szemléletű bemutatása. A részletes ásványtani vizsgálatok azonban mindeddig elmaradtak. E hiány pótlása – csatlakozva a geológiához – nagyban elősegít(het)i a Bakony – Balaton-felvidék további részletes megismerését.

Alkalmazott vizsgálati módszerek

A vizsgálatok az utóbbi 4 év terepbejárásai alkalmával gyűjtött, ásványgyűjtőktől kapott, valamint múzeumi (Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtár – ELTE, Herman Ottó Múzeum, Ásványtár – HOM, Magyar Állami Földtani Intézet – MÁFI, Magyar Természettudományi Múzeum, Ásvány- és Kőzettár – MTM) példányokról készültek.

A begyűjtött és a múzeumi mintapéldányokról először sztereomikroszkópos vizsgálatok készültek MÁFI Röntgenlaboratóriumában, a HOM, az MTM és az ELTE Ásványtáraiban, a paragenetikai sor elkészítése céljából. A bizonytalan és kérdéses ásványfázisok meghatározása céljából röntgen pordiffrakciós vizsgálatokat végeztem, melyeket a szmektittek esetében orientált preparátumos és termoanalitikai elemzésekkel (MÁFI Termikus Laboratórium) egészítettem ki. A szmektittekben található vas vegyértékállapotának meghatározása céljából az ELTE Magkémiai Tanszékén Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok készültek.

A meszes és serpentinés kőzetzárványok ásványfázisairól a Miskolci Egyetem Ásvány- és Kőzettani Tanszékén JEOL 8600 SX Superprobe készüléken, a kvarczárványok ELTE Kőzetan-Geokémiai Tanszékén EDAX PV 9800 energiadiszperziós röntgenspektrométerrel felszerelt AMRAY-1830 I/T6 típusú készüléken készültek standard nélküli kémiai elemzések. A homokkőves zárványok kvarckristályaiban észlelt fluidzárványok vizsgálata az ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszékén Nikon Eclipse E600 típusú mikroszkópra szerelt, THMSG 600 típusú, fűthető-hűthető mikroszkópi tárgyasztalon történtek.

A zeolitok hullámhossz diszperzív (WDS) elemzése a Modenai Egyetem Földtudományi Tanszékén ARL-SEMQ négy WDS detektorral ellátott műszerén készültek a következő standardokkal: Sr-anortite a Sr, AN80 a Ca, Albite Amelia a Na és Al, Microcline AB a K és Si, Olivine P140 a Fe és Mg, Paracelsiane a Ba elemekre. A zeolitfajokra képlet-egyensúlyi hibát (E%) számoltam a következő összefüggés szerint: $E = [(Al + Fe - Al_{\text{theor.}}) / Al_{\text{theor.}}] \cdot 100$, ahol $Al_{\text{theor.}} = (Na + K) + 2(Ca + Mg + Ba + Sr)$. Az adott zeolitfaj kémiai összetétele $E < 10\%$ esetén használható. Pozitív hiba a trivalens, negatív a kicserélhető kationok többletét jelzi. Ezen kívül a nátrólitsoport ásványairól termoanalitikai és infravörös spektroszkópiai felvételek is készültek a szerkezeti különbségek meghatározása céljából, utóbbiakat a MÁFI Infravörös Spektroszkópiai Laboratóriumában Perkin-Elmer-1600 típusú Fourier-transzformációs Spektrophotométerrel, KBr-pasztillákban, $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ tartományban végeztem.

Az átalakulási zónás mintákról a teljes kémiai elemzések (főelemek, nyomelemek, ritkaföldfémek) a MÁFI Kémiai Laboratóriumában készültek. A főelemek meghatározása induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP-AES, JY 70 szimultán-szekvenciális ICP emissziós spektrométer) oldatos, sokelemes spektrokémiai mérőmódszerrel történt. A nyomelemek egy részét (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn) ugyancsak ICP-AES készülékkel, a további nyomelemeket ICP-MS készülékkel (VG Elemental PlasmaQuad II STE ICP-tömegspektrométer) határozták meg.

Tizenkét kalcitmintát $\delta^{13}\text{C}$ és $\delta^{18}\text{O}$ stabilizotópos vizsgálatai a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének Környezetanalitikai Laboratóriumában készültek. A méréseket Delta plus XP típusú Thermo Finnigan gyártmányú stabilizotóp-arány mérő tömegspektrométerrel végezték. A szén értékeket a VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite), az oxigén értékeket a VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) standardhoz viszonyítva ‰-ben adtam meg. A kalcitok kémiai elemzése a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén HORIBA Jobin Yvone XGT-5000 mikrofluoreszcens spektrofotométeren készültek.

Új tudományos eredmények

1. A Mg–Ca-szilikátos kőzetzárványok előfordulása alapján megállapítottam, hogy a zárványok a vastag Fődolomit aljzattal rendelkező freatomagmás vulkanizmushoz kötődnek. A kőzetdarabok a kontaktmetamorfózist (800-1000 °C) követően átalakultak (600-800 °C), majd hidrotermás hatásra (230-140 °C) agyagásványosodtak és szerpentinestek.
2. A mész-szilikátos zárványok vizsgálata azt mutatta, hogy a xenolitok átalakulása ~900 °C fölött indult és 50-100 °C között a zeolitok képződésével zárult. A kalciumtartalmú ásványfázisok CaO-tartalma a hőmérséklettel arányosan 40-50%-ról ~10%-ra csökkent. Az ásványképződés 0,5-2 kbar nyomáson történhetett. A zárványok az aljzat triász mészköveiből származhatnak.
3. A kvarczárványokon végzett vizsgálataim kimutatták, hogy a xenolitok átalakulása 870 °C fölött indult meg. A zárványok nagy mérete és a káliföldpátos olvadákszóna lassú hűlésre utal. A kőzetzárványokat utólag hidrotermás hatás érte. A xenolitok valószínűleg az aljzatot felépítő homokkőves képződményekből (pl. Balatonfelvidéki Homokkő F.) származnak.
4. Az agyagos kőzetzárványok nagyobb mennyiségben a freatomagmás vulkanizmushoz kapcsolódnak. Ásványfázisai két hőmérséklet-tartományban keletkeztek. A kis mennyiségben megjelenő magas hőmérsékletű ásványok 500-800 °C, a hidrotermás átalakulás során képződő fázisok 50-230 °C között képződtek. A zárványok a vulkánok aljzatát felépítő nagy agyagtartalmú képződményekből származhatnak.
5. A nemzetközileg is kevésbé vizsgált bazalt–üreg közötti átalakulási zóna többségében pszeudopegmatitoid jellegű szövetet figyeltem meg, ami stagnáló, közel állandó oldatösszetételre utal. A zónában megjelenő nefelin→zeolit és a piroxén-, biotit-, vulkáni üveg→szmektit átalakulást a fő- és nyomelem-tartalom alapján kis intenzitású hidrotermás oldatok okozták.
6. Az uzsai üregkitöltő és Mg–Ca-szilikátos kőzetzárványokhoz kapcsolódó szmektitek termoanalitikai vizsgálatai alapján megállapítottam, hogy az ásványok rétegek közötti terében a Mg-ion uralkodik, míg a Ca-ion alárendelt. Az ilyen típusú szmektitek a vastag fődolomit aljzattal rendelkező bazaltvulkánokhoz kötődnek.
7. A zeolit ásványsorokon belül hullámhossz diszperzív elektronmikroszkópos elemzésekkel elsőnek mutattam ki Magyarországról a phillipsit-Na, kabazit-K, kabazit-Na, gmelinit-Ca és a gonnardit-Na és a Balaton-felvidékről a phillipsit-K ásványfajokat.

8. A kabazit-Mg-t új zeolittfajként azonosítottam, amely Mg-tartalmú oldatokból vált ki aragonit és szmektit (szaponit) jelenlétében. A kabazit-Mg szimmetriája trigonális romboéderes (R-3m). Képlete 17db WDS elemzés alapján a következő: $(\text{Mg}_{0,67}\text{K}_{0,52}\text{Ca}_{0,48}\text{Na}_{0,08}\text{Sr}_{0,03})[\text{Al}_{3,16}\text{Si}_{8,89}\text{O}_{24}] \cdot 9,51\text{H}_2\text{O}$, egyszerűsített képlete: $\text{Mg}_{0,75}\text{K}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}(\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Az ásvány vizsgálati adatai beadás alatt vannak az IMA Új Ásványok és Ásványnevek Bizottsága felé.
9. A hólyagüregekben a kémiaiilag homogén láncszerkezetű zeolittűk kevésbé gyakoriak. Egy tűn belül általában a tűk teteje felé csökken a Ca-tartalom és ezzel együtt a víztartalom is. A c-tengelyre merőlegesen és a c-tengellyel párhuzamosan zonalitás figyelhető meg.
10. A nátrólitsoporton belül a sugaras-kévs halmazokban mutattam ki több ásványfajt, valamint a homogén összetételű tűk nagyobb részét. A gömbös aggregátumokban a gonnardit uralkodik. A zeolittársulások alapján a gömbös típus összetétele homogénebb.
11. A nátrólitsoport ásványaira hazánkban először alkalmaztam a termoanalitikai korrigált bomlási hőmérsékletet és aktiválási energiát, amelyek vizsgálataim szerint összefüggést mutatnak a rácsbeli Ca-helyettesítés mértékével.
12. Az ásványok eloszlása alapján az alábbi összefüggéseket figyeltem meg:
 - 12.1. Az egyes lelőhelyeken a kalcit/phillipsit-arány alapján megállapítottam, hogy a Ca^{2+} -tartalmú oldatokból kalcitképződés esetén kevés/kevesebb phillipsit, phillipsitképződés esetén kevés/kevesebb kalcitkiválás történt.
 - 12.2. A gonnardit és a kalcit rácsába beépülő Ca^{2+} -ionok csökkentik a szkolecit-képződés feltételét.
 - 12.3. Az offretit képződése nem kedvez a phillipsit és nátrólit megjelenésének, leggyakoribb kísérőásványai a szmektit és aragonit.
 - 12.4. A miarolitos ásványtársulásban képződő nefelin és/vagy szodalit kristályosodása esetén, a felhasználódó Na^+ -ionok miatt később, hidrotermás hatásra nátrólit nem vagy nagyon kevés üregben jelenik meg.
13. A zeolitok két kiválási szakaszát különítettem el. A miarolitos ásványokkal együtt megjelenő analcim és leucit 250 °C körül képződött. A többi zeolit kiválási hőmérséklete 50-100 °C közötti.
14. Az üregkitöltő kalcitok keletkezése két szakaszra (I. hűlés→kismértékű kigázosodás; II. hűlés→nagyértékű kigázosodás) bomlik, kiválásuk hidrotermás fluidumok termékei.

15. A üregkitöltő ásványok képződését a hőmérséklet csökkenésével négy kiválási szakaszra különítettem: I. miarolitos ásványok, II. az átalakulási zónák ásványai, III. hidrotermás ásványok: III/a. agyagásványok, III/b. karbonátok, III/c. zeolitok, III/d. egyéb, késői kiválású ásványok, IV. epigén ásványok. A III. szakasz ásványainak képződése határozottan nem különíthető el egymástól, közöttük nagyon gyakoriak az átfedések.
16. Az uzsai bazaltbányában elvégzett három (üde, napszúrásos és kokkolitos) bazalttípus vizsgálata alapján megállapítottam, hogy a kőzet átalakulása a zeolitok megjelenési sajátságaitól függ. A bányában a leginkább átalakult bazalttípus az egykori tufagyűrű (nedves környezet) mellett, a legkevésbé átalakult a kürtő közelében jelenik meg. A kőzet típusa szoros összefüggésben áll a kitört láva által felvett víztartalommal, a zeolitok mennyiségével és a kőzetfizikai paraméterekkel.

Az értekezés témájában megjelent publikációk

Folyóirat közlemények

1. KOVÁCS-PÁLFFY P., KÓNYA P., FÖLDVÁRI M., KÁKAY SZABÓ O., BODORKÓS ZS. 2007: A Karikás-tető (Prága-hegy, Balaton-felvidék) bazaltjának üregkitöltő ásványai. — A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése a 2005. évről. pp. 95-118.
2. KÓNYA P. 2007: Adatok a Tapolcai-medence bazaltbányászatának történetéhez. — Folia Musei Historico-Naturalis Bakonyiensis 24, pp. 23-34.
3. KÓNYA P. 2008: Balaton-felvidéki bazaltok nátrólitesoportba tartozó üregkitöltő ásványainak részletes vizsgálata. — A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése a 2006. évről. pp. 121-143.
4. KÓNYA P., FÖLDVÁRI M. 2008: Thermoanalytical investigation of cavity filling natrolite group minerals in basalts (Balaton Highland, Hungary). — Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 94 (1), pp. 209-218.
5. KÓNYA P., MÁDAI F., SZAKÁLL S. 2009: Eltérő közetfizikai paraméterekkel rendelkező uzsai bazaltminták ásvány-kőzettani vizsgálata. — Építőanyag 61 (1), pp. 14-20.

Konferencia közlemények:

1. Bővített abstract

1. KÓNYA P. 2007: Újabb eredmények a Balaton-felvidéki bazaltok üregkitöltő nátrólit ásványainak kutatásában. — IX. Székelyföldi Geológus Találkozó 25-28/10/2007 Csíkszereda, pp. 47-50.

2. Abstract

1. KÓNYA P. 2006: Twinned phillipsite crystals in the basalts of the Tatika Group, Balaton Highland, Hungary. — 3rd Mineral Sciences in the Carpathians Conference, Miskolc, Hungary, 09-10/03/2006. Acta Mineralogica-Petrographica 5, Abstract Series, Szeged, p. 58.
2. KÓNYA P., KOVÁCS-PÁLFFY P., FÖLDVÁRI M., BODORKÓS ZS., KÁKAY-SZABÓ O. 2006: Üregkitöltő, valamint homokos, mészköves és serpentines közetzárványokhoz kapcsolódó ásványok a Bazsi, Prága-hegy bazaltjából (Tátika-csoport, Balaton-felvidék). — HUNGEO 2006, Magyar Földtudományi Szakemberek VIII. Világtalálkozója 25 – 20/08/2006 Pécs, Előadás kivonatok p. 51.
3. KÓNYA P. 2006: Phillipsit ikertípusok a hermántói és az uzsai bazalt hólyagüregeiben (Balaton-felvidék). — HUNGEO 2006, Magyar Földtudományi Szakemberek VIII. Világtalálkozója 25 – 20/08/2006 Pécs, Előadás kivonatok pp. 53-54.

4. KÓNYA P. 2007: Üregkitöltő ásványok a Bazsi, Prága-hegy (Karikás-tető) bazaltjában (Balaton-felvidék, Magyarország). — IX. Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia 01/04 – 29/03/2007 Buziásfürdő, p. 223.

3. Abstract nélkül

1. KOVÁCS-PÁLFFY P., FÖLDVÁRI M., BODORKÓS ZS., **KÓNYA P.**, KÁKAY-SZABÓ O. 2005: A bazsi Prága-hegy bazaltjának üregkitöltő ásványai — A Hazai Ásványtani Kutatások elmúlt tíz éve. Előadóiülés a Herman Ottó Múzeum Ásványtára fennállásának 25 éves, illetve „Magyarország ásványai” című állandó kiállításának 10 éves évfordulóján, Miskolc 2005. március 4.
2. KÓNYA P., SZAKÁLL S. 2005: Hazai zeolitok genetikai típusai és környezetvédelmi alkalmazásai. — A Debreceni Akadémiai Bizottság Környezetföldtani és Paleoökológiai Munkabizottsága és a Magyarhoni Földtani Társulat Oktatási és Közművelődési Szakosztálya Környezetvédelem, Módszertani, Regionális- és Környezetföldtani Kutatások című ankétja, Debrecen 2005. november 11.
3. KÓNYA P. 2008: A nátrólitsoport zeolitjainak ásványkémiája Balaton-felvidéki példákön. — A Magyarhoni Földtani Társulat Alföldi Területi Csoport és a MTA Debreceni Akadémiai Bizottság Környezetföldtani és Paleoökológiai Munkabizottság által szervezett előadóiülés, Debrecen 2008. december 12.

Egyéb közlemények

1. KÓNYA P. 2007: Phillipsit ikertípusok a Tátika-csoport bazaltjainak hólyagüregeiben — Geoda 17 (1), pp. 24-29.
2. KÓNYA P. 2007: A Gulács bazaltjának üregkitöltő ásványai. — Ametiszt és ammonitesz II (5), pp. 3-7.
3. KÓNYA P. 2007: Az Országos Földtani Múzeumban (MÁFI) található Balaton-felvidéki bazaltok üregkitöltő ásványai. — Geoda 17 (2), pp. 25-29.
4. KÓNYA P. 2007: Földtani és ásványtani kirándulás a Balaton-felvidék keleti részének bazaltvulkánjain. — Ametiszt és ammonitesz II (6), pp. 5-10.
5. KÓNYA P. 2008: Tévhit az uzsai bazalt „opáljáról”. — Geoda 18 (1), pp. 36-40.
6. KÓNYA P. 2009: Új zeolitfajok a Balaton-felvidéki bazaltok üregeiből. — Geoda 19 (1), pp. 20-22.